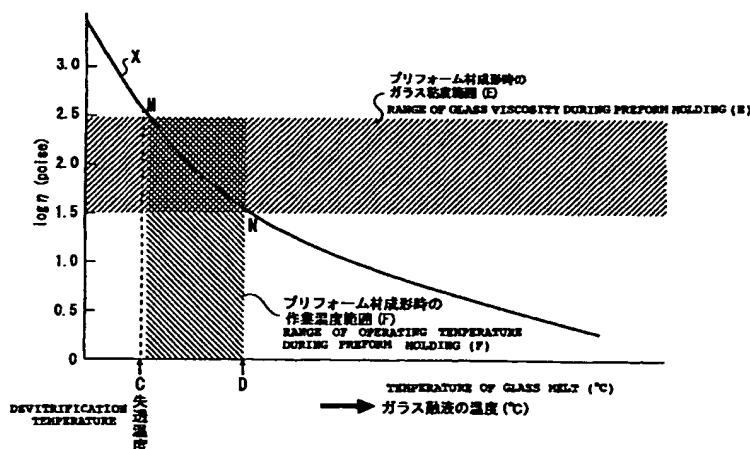




| | | | |
|--|--|--|------------------------------------|
| (51) 国際特許分類7 C03C 3/068 | | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/21895 |
| | | | (43) 国際公開日 2000年4月20日(20.04.00) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/05565 | | (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) | |
| (22) 国際出願日 1999年10月8日(08.10.99) | | 添付公開書類 国際調査報告書 | |
| (30) 優先権データ 特願平10/289765 1998年10月12日(12.10.98) JP | | | |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 オハラ(KABUSHIKI KAISHA OHARA)[JP/JP] 〒229-1186 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 Kanagawa, (JP) | | | |
| (72) 発明者 ; および | | | |
| (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小野沢雅浩(ONozAWA, Masahiro)[JP/JP] 坂本剛弘(SAKAMOTO, Takehiro)[JP/JP] 〒229-1186 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社 オハラ内 Kanagawa, (JP) | | | |
| (74) 代理人 弁理士 荒船博司(ARAFUNE, Hiroshi) 〒162-0832 東京都新宿区岩戸町18番地 日交神楽坂ビル5階 Tokyo, (JP) | | | |

(54)Title: OPTICAL GLASS FOR MOLD PRESSING AND OPTICAL ELEMENT

(54)発明の名称 モールドプレス用光学ガラスおよび光学素子



(57) Abstract

An optical glass for mold pressing which has desired optical constants, a low glass transition point (T_g), and a devitrification temperature lower than the melting temperature and can hence have a viscosity suitable for preform molding. The glass is characterized by having such optical constants that the refractive index (n_d) is 1.65 to 1.73 and the Abbe's number (v_d) is 50 to 60, comprising a borosilicate lanthanum glass having a T_g of 480 to 580 °C, and having a devitrification temperature lower than the temperature of its melt whose viscosity η satisfies $\log \eta = 2.5$. The glass has a composition comprising SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 , CaO , and Li_2O , wherein the proportion of each component is in a specific range.

(57)要約

所望の光学定数、低いガラス転移点 (T_g) を有し、プリフォーム材の成形に適した粘度が得られる融液温度よりも低い失透温度を有するモールドプレス用光学ガラスを提供する。屈折率 (n_d) 1.65~1.73 およびアッペ数 (v_d) 50~60 の光学定数を有し、 T_g が 480~580℃ の範囲の珪酸ランタン系ガラスからなり、失透温度が、粘度 η が $\log \eta = 2.5$ であるときの融液の温度未満であることを特徴とするモールドプレス用光学ガラスであって、特定の組成範囲の $SiO_2-B_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-Ta_2O_5-CaO-Li_2O$ 系組成からなる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|-----------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LK | スリランカ | SG | シンガポール |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BF | ブルキナ・ファソ | CH | ガナ | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BG | ブルガリア | CM | ガンビア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BJ | ベナン | CN | ギニア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BR | ブラジル | CW | ギニア・ビサウ | MG | マダガスカル | TZ | タンザニア |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | MK | マケドニア | TM | トルクメニスタン |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | | 共和国 | TR | トルコ |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CI | コートジボワール | IL | イスラエル | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CM | カメルーン | IN | インド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | NL | オランダ | YU | ユーゴスラビア |
| CU | キューバ | JP | 日本 | NO | ノルウェー | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CY | キプロス | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CZ | チェコ | KG | キルギスタン | PL | ポーランド | | |
| DE | ドイツ | KP | 北朝鮮 | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | RO | ルーマニア | | |

明 細 書

モールドプレス用光学ガラスおよび光学素子

5 技術分野

本発明は、モールドプレスに使用するプリフォーム材、およびこのプリフォーム材からのモールドプレスに適したモールドプレス用光学ガラスならびに光学素子に関する。

10 背景技術

近年、光学機器の小型化、高性能化が著しく進行している。これを受けて、光学機器に使用されるレンズ等の光学素子にも、軽量化、小型化および高性能化が求められている。そこで、非球面レンズを使用することによって、使用するレンズ枚数の削減をはかることが出来るため、各種光学機器の設計において、

15 非球面レンズの使用が主流になりつつある。

非球面レンズの製造方法としては、ゴブあるいはガラスブロック等から得られたプリフォーム材を加熱軟化させ、これを高精度な面を持つ金型でプレス成形する、いわゆるモールドプレスが主流となってきている。この方法の特徴は、成形後にレンズを研削、研磨する工程を省略出来るため、レンズ等の光学素子

20 を低コストで、大量に生産できるところにある。

上記モールドプレスによる製法の低コスト、大量生産という目的を達成するためには、モールドプレスに用いられる金型が繰り返し使用できることが望ましい。そのためには、低温軟化性を有するガラス、すなわちガラス転移点（ T_g ）が低いガラスを使用することにより、モールドプレス時の温度をできるだけ低くして、金型の表面酸化を極力抑える必要がある。

25 け低くして、金型の表面酸化を極力抑える必要がある。

現在、金型の耐熱温度から得られるモールドプレスの上限温度は650～7

00℃であり、これに伴いガラスの転移点(T_g)の上限は、550～600℃程度であるが、金型の表面酸化の進行を抑えて金型の寿命を延ばすためには、低ければ低いほど好ましい。

一方、光学機器の非球面レンズに用いられるガラスは、種々の光学定数を有するものが求められており、その中で、屈折率(n_d)が1.65～1.73、アッペ数(v_d)が50～60程度の光学定数を有するものが求められている。従来、このような光学定数を示すガラスは、硼酸ランタン系組成が代表的であり、例えば、特公昭48-61517号公報、特開昭54-3115号公報等に、種々のガラスが開示されている。しかし、これらのガラスは、一般的にガラス転移点が高く、モールドプレス用のガラスとしては不適當であると言える。

ところで、現在、前記プリフォーム材の製造方法として、ガラス融液を流出管の先端から滴下し、滴下したガラスを金型等で受けて成形し、冷却してプリフォーム材を得る方法がある。この方法によってプリフォームを得る代表的な例が特開平6-122526号公報、特開平8-319124号公報等に記載されている。

この方法は、量産性が高く、製造コストにおいて現在最も安価であり、しかもこの方法によって得られたプリフォーム材は、球状あるいはレンズの最終形状に近い両凸レンズ状であるため、モールドプレス時の形状変化量を小さくすることができ、最終的に得られるレンズ自体の量産性も向上できる効果を有している。

一方、ガラスブロック材から切断によりプリフォーム材を得る方法もある。しかし、この方法はブロック材の切断後、ボール形状への加工工程が必要であったり、あるいは加工しない場合には直方体からレンズ形状に成形する際、形状の変化量が大きくなり成形時間がかかる。したがって、コスト的にも量産性の点からも、ガラス融液を滴下する前述の方法の方が格段に優れている。

ところで、前記の融液を滴下する成形方法では、ガラスの融液の粘度が低過

ぎると、表面の曲面が滑らかで、球状あるいは両凸レンズ状に近い形状のプリフォーム材が得難くなってしまふ。

一方、ガラス融液の粘度が高過ぎると、流出管先端から連続的に流れ出るガラス融液の滴下の状態を適宜制御して、1回の成形に必要な量のみ分離することが難しくなり、プリフォーム材を製造しにくくなる。

また、ガラスの失透温度はプリフォーム材製造時の融液の温度より低いことが要求される。つまり、ガラス融液の粘度が所望の値より低いと、前述の理由により、ガラス融液の粘度を上げるべく、温度を下げる必要がある。失透温度が所望の粘度が得られる融液温度より高いと、その所望の粘度になるように融液温度を下げたときに、融液に微結晶が生じ、その結果、プリフォーム材に失透が生じてしまい、光学ガラス用に使用できなくなる。特に粘度の低いガラスではこのような傾向が顕著となる。

より具体的に説明すれば、失透温度が高いと、滴下によるプリフォーム材の成形が可能となる粘度になる温度で、流出管の先端でガラス融液に失透が生じて、プリフォーム材の表面や内部に失透が入り、プリフォーム材の歩留まりが著しく低下してしまう。これを避けるためには、一定時間（約1～3時間）毎に流出管先端の温度を失透が消失する温度まで上げなければならず、滴下法により、高品質のプリフォーム材を安定に連続して製造することは著しく困難となる。

特開昭60-221338号公報には、低いガラス転移点を有する硼酸ランタン系の光学ガラスが開示され、また、特開平5-58669号公報には、モールドプレス成形に適した硼酸ランタン系の光学ガラスが開示されている。しかし、これらのガラスは、プリフォーム材製造に適した粘度が得られる温度より失透温度が高いため、上記のような問題が生じてしまふ。

一方、ガラス融液の粘度がプリフォーム形成時の所望の値より高い場合、粘度を下げるべくガラス融液の温度を高温にすることから、失透の問題は生じな

いが、プリフォーム材用の金型への焼き付きや金型の表面酸化による早期消耗等の問題が発生する。実験によれば、950℃以下でプリフォーム材を成形すれば、全く問題はない。

すなわち、モールドプレス用光学ガラスは、先に述べたようにガラス転移点
5 が低いことに加えて、プリフォーム材の成形に適した粘度が得られる融液温度よりも失透温度が低いことが望ましい。さらに、この成形に適した粘度が得られる融液温度が、プリフォーム成形に用いる金型の耐熱温度を考慮して、できるだけ低いことが好ましいのである。

さらに、PbO成分を含有するガラスは、モールドプレス時に金型と融着し
10 やすいために、金型の繰り返し使用が困難であることから、モールドプレス用光学ガラスとしては不適當であると言える。

また、F₂成分を含有するガラスは、プリフォーム材を成形する際に、ガラス融液の表面層から、F₂成分が選択的に揮発しプリフォーム材に曇りが生じたり、プリフォーム材をモールドプレスする時にF₂成分が揮発して金型に付
15 着し、金型表面に曇りが生じたりする等の理由により、モールドプレス用光学ガラスとしては適していない。

本発明は前記従来のガラスにみられる諸欠点を改善し、屈折率(n_d)1.65~1.73、アッペ数(ν_d)50~60の範囲の光学定数、および低温軟化性、すなわち低いガラス転移点(T_g)を有し、かつ、プリフォーム材の
20 成形に適した粘度が得られる融液温度よりも低い失透温度を有し耐失透性に優れた、モールドプレス用光学ガラスを提供し、また、このような性質を有するとともにPbO成分やF₂成分を含有しない、モールドプレス用光学ガラスおよび光学素子を提供することを目的とする。

25 発明の開示

前記目的を達成するために、本発明者等は、珪酸ランタン系ガラスの融液

を滴下させて、プリフォーム材の成形実験を重ねた結果、滴下によるプリフォーム材成形に適したガラス融液の粘度 η (poise) の範囲が $\log \eta = 1.5 \sim 2.5$ の範囲であることを見出した。

さらに、上記ガラス融液の粘度 η (poise) の範囲において、失透が生じない安定なガラスを得るために、前記特開平5-58669号公報に記載されているようにSrO成分とZrO₂および/またはTa₂O₅成分とを含有した組成系に、さらにY₂O₃を共存させてみた。しかし、意外にも安定したガラスは得られず、Y₂O₃成分を含有する組成系では、さらに、CaO成分を共存させることにより、従来のガラスよりも失透温度が100℃以上も向上することが分かった。つまり、ごく限られた特定の組成範囲のSiO₂-B₂O₃-La₂O₃-Y₂O₃-Ta₂O₅-CaO-Li₂O系組成において、前記所望の範囲の光学定数および低いガラス転移点を有し、耐失透性が一段と優れ、プリフォーム材の製造およびモールドプレスにおいて必要とされる諸特性について、総合的に優れた光学ガラスが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

本発明の一つの側面によれば、本発明のモールドプレス用光学ガラスは、屈折率(nd) 1.65~1.73およびアッベ数(vd) 50~60の範囲の光学定数を有し、ガラス転移点(Tg) が480~580℃の範囲の硼珪酸ランタン系ガラスからなり、透明な融液状態から温度を下げていったときに微結晶を生じる温度である失透温度が、粘度 η (poise) が $\log \eta = 2.5$ であるときの融液の温度未満であることを特徴とする。

このモールドプレス用光学ガラスは、

重量%で、

| | | |
|----|---|--------|
| | SiO ₂ | 10~20% |
| | B ₂ O ₃ | 23~35% |
| 25 | ただし、SiO ₂ +B ₂ O ₃ | 36~50% |
| | La ₂ O ₃ | 10~21% |

| | | |
|----|-----------------------------------|-----------|
| | Y_2O_3 | 5 ~ 15 % |
| | Gd_2O_3 | 0 ~ 10 % |
| | ただし、 $La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3$ | 15 ~ 40 % |
| | Ta_2O_5 | 1 ~ 10 % |
| 5 | ZrO_2 | 0 ~ 8 % |
| | CaO | 5 ~ 20 % |
| | ZnO | 0 ~ 10 % |
| | SrO | 0 ~ 20 % |
| | BaO | 0 ~ 20 % |
| 10 | ただし、 $ZnO + CaO + SrO + BaO$ | 10 ~ 35 % |
| | ただし、 $Y_2O_3 + Ta_2O_5 + CaO$ | 14 % 以上 |
| | Li_2O | 2.5 ~ 8 % |
| | Sb_2O_3 | 0 ~ 1 % |

の割合で含まれる、これらの組成からなることが可能である。

- 15 また、このモールドプレス用光学ガラスは、
重量%で、

| | | |
|----|-----------------------------------|-----------|
| | SiO_2 | 10 ~ 20 % |
| | B_2O_3 | 23 ~ 35 % |
| | ただし、 $SiO_2 + B_2O_3$ | 36 ~ 50 % |
| 20 | La_2O_3 | 10 ~ 18 % |
| | Y_2O_3 | 5 ~ 15 % |
| | Gd_2O_3 | 0 ~ 10 % |
| | ただし、 $La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3$ | 15 ~ 40 % |
| | Ta_2O_5 | 1 ~ 10 % |
| 25 | ZrO_2 | 0 ~ 8 % |
| | CaO | 5 ~ 20 % |

| | | |
|---|--|--------|
| | ZnO | 0～10% |
| | SrO | 0～20% |
| | BaO | 0～20% |
| | ただし、ZnO+CaO+SrO+BaO | 10～35% |
| 5 | ただし、Y ₂ O ₃ +Ta ₂ O ₅ +CaO | 14%以上 |
| | Li ₂ O | 2.5～8% |
| | Sb ₂ O ₃ | 0～1% |

の割合で含まれる、これらの組成からなることが可能である。

本発明の他の側面によれば、本発明の光学素子は、屈折率 (nd) 1.65
 10 ～1.73 およびアッペ数 (vd) 50～60 の範囲の光学定数を有し、ガラス転移点 (Tg) が480～580℃の範囲の硼珪酸ランタン系ガラスからなり、透明な融液状態から温度を下げていったときに微結晶を生じる温度である失透温度が、粘度 η (poise) が $\log \eta = 2.5$ であるときの融液の温度未満である光学ガラスをモールドプレスすることによって得られる。

15

図面の簡単な説明

図1はガラス融液の温度と粘度との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明のモールドプレス用光学ガラスを構成する各成分の組成範囲を、前記のとおり、限定した理由を以下に述べる。

すなわち、ガラス形成成分である SiO₂ 成分は、ガラスの耐失透性向上と化学的耐久性維持のため、10%以上含有させる必要があるが、20%を超えると低温軟化性を維持し難くなる。

25 また、B₂O₃ 成分は、ガラスに低温軟化性を与えるのに有効なガラス形成成分であるが、その量は、ガラスの耐失透性および化学的耐久性を維持するため、

23～35%の範囲とすべきである。

ただし、 SiO_2 および B_2O_3 成分の合計量は、耐失透性と目標の光学定数を維持するため、36～50%の範囲とすべきである。

5 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 の各成分は、ガラスの屈折率を高め、低分散化させるのに有効な成分である。

La_2O_3 成分は、ガラスの屈折率を所望の値にするため10%以上含有させる必要があるが、耐失透性維持のため21%以下にすべきであり、特に耐失透性の優れたガラスを得るためには、その量を18%以下とすることが好ましい。

10 Y_2O_3 成分は、屈折率を高めるうえ、ガラスの耐失透性を改善する効果のある成分であることから必須成分としたが、その量が5%未満では目的とする耐失透性を得難く、15%を超えて含有させるとガラスはかえって失透しやすくなる。

Gd_2O_3 成分は、光学定数調整のため任意に含有させることができるが、これも耐失透性維持のために10%までとすべきである。

15 また、目標とする光学定数を維持し、より失透に対して安定なガラスを得るために、これら三つの成分の合計量を15～40%の範囲にする必要がある。

Ta_2O_5 成分はガラスの失透性を大幅に改善することから本発明のガラスに必須の成分であるが、その量が1%未満では顕著な効果がみられず、また10%を超えるとガラスはかえって失透しやすくなる。

20 ZrO_2 成分は光学定数の調整とガラスの化学的耐久性を改善させる目的で任意に含有させることができるが、耐失透性維持のため8%以下にする必要がある。

ZnO 成分は、ガラスの化学的耐久性の中でも特に耐水性を改善する効果のある成分である。また、 Li_2O 成分の少ない組成系のガラスにおいて、化学的耐久性を損なわずに、ガラス転移点を下げる効果が大きい。よって、これら
25 の効果を得るために本発明のガラスに任意に導入することができるが、耐失透

性を維持するために10%以下にする必要がある。

CaO、SrOおよびBaOの各成分は光学定数の調整とガラスの安定化のためにそれぞれ20%まで導入することができるが、20%を超えるとかえってガラスは失透しやすくなるばかりか、ガラスの化学的耐久性も悪化してしまう。特にCaO成分は、ガラスの失透性を改善する効果が大きいため必須成分としたが、より失透に対して安定なガラスを得るためには、その量を5%以上に
5 必要がある。

さらに、ZnO、SrOおよびBaO各成分の1種または2種以上の合計量と必須成分であるCaO成分との合計量が10～35%の範囲であると、ガラスの耐失透性が最も良好となる。
10

本発明において、従来にない優れた耐失透性を示すガラスを得るために特に重要なのは、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 およびCaOの3成分を共存させる点にあり、これら各成分の含有量の範囲は、上記述べたとおりであるが、さらにこれら3成分の合計量を14%以上することにより、ガラス融液の粘度 η (poise) が滴下によるプリフォーム材の製造に適した範囲、すなわち、 $\log \eta = 1.5 \sim 2.5$ の範囲となる融液の温度範囲において、失透が全く発生せず、耐失透性という点で安定なガラスとなる。
15

Li_2O 成分は、ガラスの熔融性および耐失透性を向上させるとともに、ガラスに低温軟化特性を与える重要な成分であり、 Li_2O 成分を本発明のガラスに含有させることによって、モールドプレス用光学ガラスとしての要求物性である580℃以下のガラス転移点を得ることができる。これらの効果を得るためには Li_2O 成分を2.5%以上含有させる必要があり、また、その量が8%を超えるとガラスの化学的耐久性および耐失透性がともに悪化してしまう。
20

Sb_2O_3 成分はガラス熔融の際の澄清剤として任意に添加し得るが、その量は1%以下で十分である。
25

なお、本発明のガラスに、請求項に記載していない種々の成分を導入し、ガ

ラスの安定性を調べたところ、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O および K_2O の各成分を導入すると、ガラスの安定性が急激に悪化し、所望の耐失透性を得ることができなくなることがわかった。すなわち、これらの各成分は安定なガラスを得るためには、本発明のガラスに含有させてはならない成分であると言える。

- 5 上記のような組成のガラスであれば、本発明の目的とする、融液の性質を有するガラスを得ることができる。

具体的に図1に基づいて説明する。Eは、プリフォーム材の成形時の所望の粘度範囲である $\log \eta = 1.5 \sim 2.5$ を示している。

- 図1中の実線Xは、上記のような組成を有する本発明の光学ガラスの融液温度と粘度の関係の一例を示したものである。実線XがEと重なるM-N部分が、
10 粘度から得られる、このガラスのプリフォームを製造する際に好ましい融液の温度である。

- 本発明のガラスでは、実線Xで示される融液の失透温度は、Mに対応する温度より低いC点である。したがって、 $\log \eta = 2.5$ 以下の粘度になるよう
15 に融液の温度を制御してプリフォーム材の成形を行えば、失透することはない。

また、Nに対応する温度D点については特に制限はないが、ガラスとプリフォーム材の成形に用いる金型との融着を防止するために、D点が $950^\circ C$ 程度より低いと、より一層好ましい。この場合、M-Nの温度範囲において、プリフォーム材の成形作業を行えばよい。

- 20 しかし、本発明においては、D点が $950^\circ C$ 程度よりも高くてもよく、その場合は、M-N間であって、 $950^\circ C$ 程度よりも低い温度で、プリフォーム材の成形を行えばよい。

- この後、得られたプリフォーム材を加熱軟化させ、これを高精度な面を持つ金型でプレス成形、つまりモールドプレスを行うことにより、レンズ等の光学
25 素子を得る。

実施例

以下に、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

表1に、本発明のモールドプレス用光学ガラスの実施例の組成（No. 1～No. 15）を示し、表2には各実施例で得られたガラスの屈折率（ n_d ）、
5 アッベ数（ ν_d ）、ガラス転移点（ T_g ）、失透試験の結果、ならびにガラス融液の粘度 η （ poise ）が $\log \eta = 1.5$ および 2.5 となった時のガラス融液の温度を示した。

また、表3には、前述したような従来の光学ガラスの比較例（No. 1～No. 6）の組成と、それら光学ガラスの表2で示したものと全く同様の物性、
10 試験結果を示した。

実施例No. 1～No. 15のモールドプレス用光学ガラスは、いずれも酸化物、炭酸塩および硝酸塩等の通常の光学ガラス原料を表1の組成比になるように、所定の割合で秤量混合した後、白金坩堝等に投入し、組成による熔融性の難易度に応じて、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で、 $2 \sim 4$ 時間熔融し、攪拌
15 均質化した後、適当な温度に下げて金型等に鑄込み徐冷することにより容易に得られた。

失透試験は、白金製の 50cc 坩堝に、上記のようにして得られた各実施例のモールドプレス用光学ガラス試料 100g を入れて、電気炉中で各試料を $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で2時間熔融した後、降温して各試料を 950°C 、
20 900°C 、 850°C および 800°C で24時間保温した後、炉外に取り出して失透の有無を顕微鏡により観察した結果を示したものである。観察の結果、失透が認められないガラスは○印で、表面にのみ失透が認められたガラスは△印で、また内部に失透が認められたガラスは×印で示した。

また、ガラス融液の所定粘度となったときの温度は、白金球引き上げ法により粘度を測定しつつ、粘度 η （ poise ）が $\log \eta = 1.5$ および 2.5 となった時のガラス融液の温度を測定した。なお、ガラス融液の失透が激しく

粘度測定ができなかった箇所を×印で示した。

表 1

| No. | 実施例 | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| ガラス組成 (重量%) | | | | | | | | | | | | | | | |
| ① SiO ₂ | 10.00 | 10.00 | 12.00 | 12.00 | 14.00 | 15.00 | 15.00 | 16.00 | 16.00 | 17.00 | 17.00 | 18.00 | 20.00 | 20.00 | 15.99 |
| ② B ₂ O ₃ | 28.00 | 32.00 | 30.00 | 24.00 | 26.00 | 35.00 | 23.00 | 27.00 | 31.00 | 28.50 | 23.00 | 24.00 | 29.00 | 23.00 | 26.69 |
| ③ La ₂ O ₃ | 20.00 | 15.00 | 21.00 | 10.00 | 10.00 | 15.00 | 11.00 | 15.00 | 18.00 | 21.00 | 10.00 | 13.00 | 20.00 | 15.00 | 15.00 |
| ④ Y ₂ O ₃ | 12.00 | 13.00 | 15.00 | 8.50 | 10.00 | 8.00 | 9.00 | 10.00 | 6.00 | 7.00 | 5.00 | 10.00 | 5.00 | 12.00 | 10.00 |
| ⑤ Gd ₂ O ₃ | | 1.00 | 4.00 | 10.00 | | 5.00 | 3.00 | | | 3.00 | | 9.00 | | | |
| ⑥ ZrO ₂ | 2.30 | 8.00 | | | | 3.20 | 2.50 | 2.40 | 4.50 | | 0.50 | | | 0.80 | 2.50 |
| ⑦ Ta ₂ O ₅ | 10.00 | 1.90 | 1.00 | 2.00 | 1.90 | 3.00 | 2.90 | 2.00 | 1.50 | 3.50 | 6.00 | 2.40 | 1.30 | 1.60 | 2.00 |
| ⑧ ZnO | | | 4.50 | | 0.50 | | 3.00 | | 2.00 | 0.90 | 10.00 | | 8.00 | | |
| ⑨ CaO | 10.00 | 15.00 | 8.00 | 5.00 | 20.00 | 10.00 | 12.00 | 11.00 | 9.00 | 16.00 | 5.00 | 5.50 | 13.00 | 8.00 | 11.30 |
| ⑩ SrO | | | 2.00 | | 5.00 | | 3.00 | 5.00 | 7.00 | | 20.00 | 14.00 | 1.00 | 10.00 | 5.00 |
| ⑪ BaO | 4.00 | | | 20.00 | 9.50 | | 12.00 | 8.00 | 2.00 | | | | | 3.00 | 8.00 |
| ⑫ Li ₂ O | 3.50 | 4.00 | 2.50 | 8.00 | 3.00 | 5.00 | 3.50 | 3.50 | 3.00 | 3.00 | 2.50 | 4.00 | 2.50 | 6.50 | 3.50 |
| ⑬ Sb ₂ O ₃ | 0.20 | 0.10 | | 0.50 | 0.10 | 0.80 | 0.10 | 0.10 | | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.02 |
| ⑭ As ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| ①+② | 38.00 | 42.00 | 42.00 | 36.00 | 40.00 | 50.00 | 38.00 | 43.00 | 47.00 | 45.50 | 40.00 | 42.00 | 49.00 | 43.00 | 42.68 |
| ③+④+⑤ | 32.00 | 29.00 | 40.00 | 28.50 | 20.00 | 28.00 | 23.00 | 25.00 | 24.00 | 31.00 | 15.00 | 32.00 | 25.00 | 27.00 | 25.00 |
| ⑥+⑨+⑩+⑪ | 14.00 | 15.00 | 14.50 | 25.00 | 35.00 | 10.00 | 30.00 | 24.00 | 20.00 | 16.90 | 35.00 | 19.50 | 22.00 | 21.00 | 24.30 |
| ④+⑦+⑨ | 32.00 | 29.90 | 24.00 | 15.00 | 31.90 | 21.00 | 23.90 | 23.00 | 16.50 | 26.50 | 16.00 | 17.90 | 19.30 | 21.60 | 23.30 |

表 2

| No. | 実施例 | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| nd | 1.727 | 1.705 | 1.699 | 1.660 | 1.667 | 1.667 | 1.702 | 1.677 | 1.675 | 1.683 | 1.684 | 1.700 | 1.663 | 1.664 | 1.677 |
| νd | 51.8 | 52.2 | 56.2 | 54.6 | 58.3 | 58.3 | 50.8 | 55.1 | 55.4 | 56.3 | 52.9 | 53.8 | 56.9 | 55.9 | 54.9 |
| Tg (°C) | 546 | 519 | 559 | 480 | 531 | 519 | 538 | 550 | 556 | 568 | 572 | 507 | 579 | 498 | 550 |
| 失透試験 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1000°C × 24hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 950°C × 24hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 900°C × 24hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 850°C × 24hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 800°C × 24hr | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 温度 (°C) * | | | | | | | | | | | | | | | |
| log $\eta = 1.5$ | 936 | 923 | 961 | 881 | 958 | 900 | 950 | 945 | 953 | 967 | 955 | 920 | 960 | 906 | 940 |
| log $\eta = 2.5$ | 859 | 849 | 879 | 809 | 870 | 821 | 860 | 866 | 871 | 890 | 882 | 839 | 895 | 821 | 859 |

* 所定の粘度になるガラス融液の温度 (°C)

15
表 3

| No. | 比較例 | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ガラス組成 (重量%) | | | | | | |
| ① SiO ₂ | 13.00 | 15.00 | 13.00 | 7.00 | 16.00 | 20.00 |
| ② B ₂ O ₃ | 36.00 | 35.00 | 30.00 | 36.00 | 26.50 | 30.00 |
| ③ La ₂ O ₃ | 23.00 | 15.00 | 28.00 | 30.00 | 21.00 | 19.00 |
| ④ Y ₂ O ₃ | 11.00 | 3.00 | 10.00 | 5.00 | | |
| ⑤ Gd ₂ O ₃ | | | | | | |
| ⑥ ZrO ₂ | | | 1.30 | 5.00 | 2.50 | |
| ⑦ Ta ₂ O ₅ | | | | | 5.00 | 1.00 |
| ⑧ ZnO | 3.00 | | 2.00 | 4.00 | | 10.00 |
| ⑨ CaO | 10.00 | 15.00 | 9.00 | 6.00 | 12.00 | |
| ⑩ SrO | | 11.00 | | | 13.50 | 16.00 |
| ⑪ BaO | | | 2.00 | 4.00 | | |
| ⑫ Li ₂ O | 4.00 | 6.00 | 4.00 | 3.00 | 3.50 | 4.00 |
| ⑬ Sb ₂ O ₃ | 0.00 | | | | | |
| ⑭ As ₂ O ₃ | | | 0.70 | | | |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| ①+② | 49.00 | 50.00 | 43.00 | 43.00 | 42.50 | 50.00 |
| ③+④+⑤ | 34.00 | 18.00 | 38.00 | 35.50 | 21.00 | 28.00 |
| ⑧+⑨+⑩+⑪ | 13.00 | 26.00 | 13.50 | 14.00 | 25.50 | 10.00 |
| ④+⑦+⑨ | 21.00 | 18.90 | 29.00 | 11.00 | 17.00 | 21.00 |
| nd | 1.660 | 1.645 | 1.687 | 1.695 | 1.678 | 1.662 |
| νd | 56.3 | 58.9 | 54.7 | 54.5 | 54.5 | 55.7 |
| Tg (°C) | 564 | 523 | 558 | 567 | 531 | 514 |
| 失透試験 | | | | | | |
| 1000°C×24hr | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 950°C×24hr | △ | △ | △ | △ | × | × |
| 900°C×24hr | × | × | × | × | × | × |
| 850°C×24hr | × | × | × | × | × | × |
| 800°C×24hr | × | × | × | × | × | × |
| 温度 (°C)* | | | | | | |
| log η = 1.5 | 923 | 909 | 919 | 939 | 940 | 931 |
| log η = 2.5 | × | × | × | × | × | × |

* 所定の粘度になるガラス融液の温度 (°C)

表1にみられるとおり、本発明の実施例のガラスはいずれも所望の光学定数と、また、480～580℃の範囲の低いガラス転移点(T_g)を有しており、モールドプレスに適している。

また、失透試験結果およびガラス融液の粘度 η (poise)が $\log \eta = 1.5$ および 2.5 の時のガラス融液の温度を測定した結果から分かるように、表3に示す従来の光学ガラスでは、ガラス融液の粘度 η (poise)が $\log \eta = 1.5$ の時の温度でガラスが失透してしまい、 $\log \eta = 2.5$ のときには失透のため粘度を測定することさえできない。

これに対して、本発明の実施例のガラスは、いずれも、 $\log \eta = 2.5$ となるとき融液の温度が、失透温度より高く、プリフォーム成形時に失透することはほとんどないことが分かる。

また、 $\log \eta = 1.5$ となるとき融液の温度が、950℃程度以下であるものが多いので、 $\log \eta = 1.5 \sim 2.5$ の範囲において、金型の耐熱温度以下でプリフォーム材の成形作業を行うことができる。

つまり、本発明にかかる実施例の光学ガラスは、プリフォーム材成形時の作業温度範囲において失透が発生せず、優れた耐失透性を有し、いずれもガラス融液の滴下によるプリフォーム材の成形に最適である。

産業上の利用可能性

以上述べたとおり、本発明のモールドプレス用光学ガラスは、屈折率(n_d)
1.65～1.73、アッベ数(ν_d)50～60の範囲の光学定数と、480～580℃の範囲のガラス転移点(T_g)を有する硼珪酸ランタン系ガラスであり、かつ、失透温度が、ガラス融液の粘度 η (poise)が $\log \eta = 2.5$ となるとき融液の温度未満であるから、滴下法によりモールドプレス用プリフォーム材を製造するのに適したガラス融液の粘度 η (poise)である
ある $\log \eta = 1.5 \sim 2.5$ の範囲において失透が全く発生せず、しかも、モールドプレス用光学ガラスとして不適当な成分(PbO、F₂等)を含有し

ないことから、プリフォーム材の成形およびモールドプレスに最適である。

請 求 の 範 囲

1. 屈折率 (nd) 1.65~1.73およびアッペ数 (νd) 50~60の
範囲の光学定数を有し、ガラス転移点 (Tg) が480~580℃の範囲の硼

5 珪酸ランタン系ガラスからなり、

透明な融液状態から温度を下げていったときに微結晶を生じる温度である失透温度が、粘度 η (poise) が $\log \eta = 2.5$ であるときの融液の温度未満であることを特徴とするモールドプレス用光学ガラス。

2. 重量%で、

| | | |
|----|---|--------|
| 10 | SiO ₂ | 10~20% |
| | B ₂ O ₃ | 23~35% |
| | ただし、SiO ₂ +B ₂ O ₃ | 36~50% |
| | La ₂ O ₃ | 10~21% |
| | Y ₂ O ₃ | 5~15% |
| 15 | Gd ₂ O ₃ | 0~10% |
| | ただし、La ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃ | 15~40% |
| | Ta ₂ O ₅ | 1~10% |
| | ZrO ₂ | 0~8% |
| | CaO | 5~20% |
| 20 | ZnO | 0~10% |
| | SrO | 0~20% |
| | BaO | 0~20% |
| | ただし、ZnO+CaO+SrO+BaO | 10~35% |
| | ただし、Y ₂ O ₃ +Ta ₂ O ₅ +CaO | 14%以上 |
| 25 | Li ₂ O | 2.5~8% |
| | Sb ₂ O ₃ | 0~1% |

の割合で含まれる、これらの組成からなることを特徴とするクレーム 1 に記載のモールドプレス用光学ガラス。

3. 重量%で、

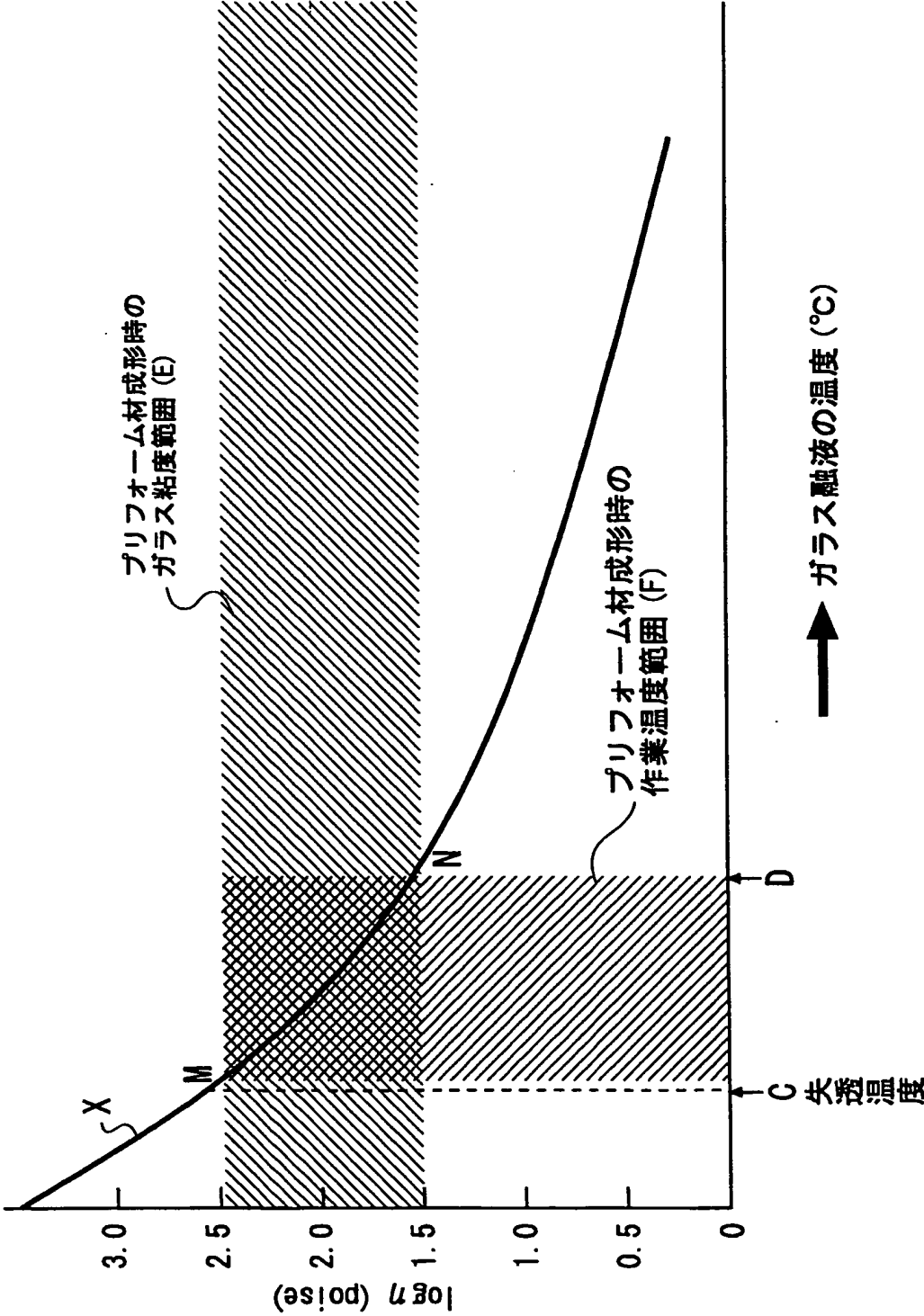
| | | |
|----|---|--------|
| | SiO_2 | 10～20% |
| 5 | B_2O_3 | 23～35% |
| | ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 36～50% |
| | La_2O_3 | 10～18% |
| | Y_2O_3 | 5～15% |
| | Gd_2O_3 | 0～10% |
| 10 | ただし、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ | 15～40% |
| | Ta_2O_5 | 1～10% |
| | ZrO_2 | 0～8% |
| | CaO | 5～20% |
| | ZnO | 0～10% |
| 15 | SrO | 0～20% |
| | BaO | 0～20% |
| | ただし、 $\text{ZnO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ | 10～35% |
| | ただし、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$ | 14%以上 |
| | Li_2O | 2.5～8% |
| 20 | Sb_2O_3 | 0～1% |

の割合で含まれる、これらの組成からなることを特徴とするクレーム 1 に記載のモールドプレス用光学ガラス。

4. 屈折率 (nd) 1.65～1.73 およびアッベ数 (vd) 50～60 の範囲の光学定数を有し、ガラス転移点 (Tg) が 480～580℃ の範囲の珪酸ランタン系ガラスからなり、透明な融液状態から温度を下げたときに微結晶を生じる温度である失透温度が、粘度 η (poise) が $\log \eta =$

2. 5であるときの融液の温度未満である光学ガラスをモールドプレスすることによって得られる光学素子。

1 / 1
図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05565

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C03C3/068 | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C03C3/00-14/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG), CA (STN) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | DE, 4222324, A1 (Schott Glaswerke), 13 January, 1994 (13.01.94), Claims; Table (Family: none) | 1-4 |
| A | DE, 4222322, C1 (Schott Glaswerke), 02 December, 1993 (02.12.93), Claims; Table (Family: none) | 1-4 |
| A | US, 5607886, A (Kabushiki Kaisha Ohara), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; Table 1 & JP, 7-315860, A Claims; Table 1 | 1-4 |
| A | JP, 8-59281, A (Hoya Corporation), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims (Family: none) | 1-4 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 11 January, 2000 (11.01.00) | | Date of mailing of the international search report 18 January, 2000 (18.01.00) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. | | Authorized officer Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05565

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C03C3/068

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C03C3/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | DE, 4222324, A1 (Schott Glaswerke) 13. 1月. 1994 (13. 01. 94), 特許請求の範囲, 表 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | DE, 4222322, C1, (Schott Glaswerke) 2. 12月. 1993 (02. 12. 93), 特許請求の範囲, 表 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | US, 5607886, A, (Kabushiki Kaisha Ohara) 4. 3月. 1997 (04. 03. 97), 特許請求の範囲, 表1 & JP, 7-315860, A, 特許請求の範囲, 表1 | 1-4 |
| A | JP, 8-59281, A (ホーヤ株式会社) 5. 3月. 1996 (05. 03. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-4 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 01. 00

国際調査報告の発送日

18. 01. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一

4 T

9 7 2 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3463